

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-086162

(43)Date of publication of application : 20.03.2003

---

(51)Int.Cl.

H01M 2/16

H01M 10/40

---

(21)Application number : 2001-276316

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 12.09.2001

(72)Inventor : NISHIKAWA SATOSHI  
HONMOTO HIROYUKI  
SANO HIROKI  
OMICHI TAKAHIRO

---

**(54) SEPARATOR FOR NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY AND NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a separator for a nonaqueous lithium ion secondary battery having a good ion conductivity and good adhesion to electrodes.

SOLUTION: The separator for the nonaqueous secondary battery is characterized in that porous layers made of an organic polymer swollen with and retaining an electrolyte are positioned on the entire front and back surfaces of a polyolefin microporous film and integrated with the polyolefin microporous film, the porous layers having a specific void ratio with holes of specific diameters scattered over the surfaces of the porous layers, and the porous layers each having a specified thickness. The nonaqueous secondary battery using the separator is also disclosed.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.01.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-86162

(P2003-86162A)

(43)公開日 平成15年3月20日(2003.3.20)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テームコード<sup>\*</sup>(参考)

H 0 1 M 2/16

H 0 1 M 2/16

L 5 H 0 2 1

10/40

10/40

P 5 H 0 2 9

Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2001-276316(P2001-276316)

(22)出願日 平成13年9月12日(2001.9.12)

(71)出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72)発明者 西川 聡

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式

会社岩国研究センター内

(72)発明者 本元 博行

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式

会社岩国研究センター内

(74)代理人 100077263

弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水系二次電池用セパレータ及び非水系二次電池

(57)【要約】

【課題】 イオン伝導性良好でありかつ電極との接着性も良好な非水系リチウムイオン二次電池用セパレータを提供する。

【解決手段】 ポリオレフィン微多孔膜の表裏全面に、電解液に膨潤しこれを保持する有機高分子からなる多孔質層が配置されて該ポリオレフィン微多孔膜と一体化され、該多孔質層が特定の空隙率を有し、該多孔質層表面に特定孔径の孔が点在し、かつ該多孔質層が特定の厚みであることを特徴とする非水系二次電池用セパレータ、これを用いた非水系二次電池。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウムのドーブ・脱ドーブにより起電力を得る非水系二次電池に用いるセパレータにおいて、該セパレータが、ポリオレフィン微多孔膜の表裏全面に、電解液に膨潤しこれを保持する有機高分子からなる多孔質層が配置されて該ポリオレフィン微多孔膜と一体化され、

①該多孔質層の空隙率が 50～90%である

②該多孔質層表面に孔径 0.05～10  $\mu\text{m}$  の孔が点在している

③表裏の該多孔質層の総厚みが 20  $\mu\text{m}$  以下であり、該多孔質層の厚みが片面それぞれでは 1  $\mu\text{m}$  以上であることを特徴とする非水系二次電池用セパレータ。

【請求項 2】 表面開孔率が 1～80%であることを特徴とする請求項 1 記載の非水系二次電池用セパレータ。

【請求項 3】 該有機高分子が、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、PVdF 共重合体、またはこれらを主体とする PVdF 系ポリマーであることを特徴とする請求項 1 または 2 いずれかに記載の非水系二次電池用セパレータ。

【請求項 4】 リチウムを可逆的にドーブ・脱ドーブ可能な正極及び負極とセパレータを備え、非水系電解液を用いた非水系二次電池において、該セパレータとして請求項 1～3 いずれかに記載の非水系二次電池用セパレータを用いることを特徴とする非水系二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はリチウムのドーブ・脱ドーブにより起電力を得る非水系二次電池に関する。特に、非水系二次電池に用いるセパレータに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 リチウム含有遷移金属酸化物を正極に用い、リチウムのドーブ・脱ドーブ可能な炭素系材料を負極に用い、電解液に非水系電解液を用いる非水系二次電池 (リチウムイオン二次電池) は他の二次電池に比べ高エネルギー密度を有するという特徴を持つ。このリチウムイオン二次電池は軽量化・薄膜化といった携帯電子機器の要求に合っており、携帯電話・ノートパソコン等の携帯電子機器の電源として用いられている。しかし、携帯電子機器の軽量化及び薄膜化の要求はますます厳しくなっている。そこで、これに用いるリチウムイオン二次電池もこの流れの中で更なる高エネルギー化を求めて激しい技術開発がなされているのが現状である。

【0003】 主に携帯電話に用いる扁平型のリチウムイオン二次電池においては薄膜化・軽量化の要求の中で、外装を従来の金属缶からアルミラミネートフィルムに変更するという技術革新が近年なされている。このアルミラミネートフィルム外装 (フィルム外装) は金属缶外装と異なりフレキシブルな外装であるため外圧が弱く、電

極とセパレータ界面のコンタクトを取るのが容易ではない。また、液漏れも危惧され、安全性の観点からも問題があった。このため従来の正極/セパレータ/負極という電池構成ではフィルム外装電池の実現はできなかった。

【0004】 それにも拘わらずこの技術革新を可能にしたのは、電極との接着性及び電解液保持性が優れるセパレータという技術である。このセパレータを用いることで電極とセパレータの良好な界面コンタクトを可能にし、また液漏れを防止することが可能になった。このセパレータには電解液に膨潤しこれを保持する有機高分子を用いる。このような有機高分子を単独でセパレータとして用いることも考えられたが、物性上の問題から連続生産に向かず、概ね支持体により補強する形態で実用化している。

【0005】 すなわち、支持体の両面に、電解液に膨潤しこれを保持する有機高分子からなる接着層を塗工したセパレータが提案されている。支持体には不織布や従来のリチウムイオン二次電池でセパレータとして用いられているポリオレフィン微多孔膜が提案されているが、現在は主にポリオレフィン微多孔膜がシャットダウン特性による安全性の観点から実用化されている。また、接着層にはポリフッ化ビニリデン (PVdF) を主体とした有機高分子が耐久性の観点から主に用いられている。

【0006】 また、上記のような電極とセパレータの間に接着層を配置する電池構成はフィルム外装を可能にするという観点だけでなく、従来の金属缶外装においても電池の高エネルギー密度化という観点から注目されている。高エネルギー密度化するということは、所定の大きさの缶に多くの電池エレメントを厳しく詰め込むことになる。この場合、良好な電極セパレータ界面を形成させるのが困難で、サイクル特性等が課題となっているが、上記のようなフレキシブルな接着層を配置することでこの課題を解決できる可能性がある。

【0007】 上記のような背景で、表裏に接着層を有するポリオレフィン微多孔膜セパレータが注目されている。この中でも、現状の非水系二次電池製造プロセスを利用するという観点から、電解液を含まない接着層 (ドライ接着層) を有するセパレータが重要な技術要素となってきた。このようなセパレータは、特開平 9-293518 号公報、特開平 10-189054 号公報、特開平 11-26025 号公報及び特開 2001-118558 号公報等で提案されている。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 上記の特開平 10-189054 号公報は PVdF を N-メチルピロリドン (NMP) に溶解したドーブをポリオレフィン微多孔膜上に塗工し乾燥することで接着層を有するセパレータを得る。このような系は接着層が緻密化し良好なイオン伝導度は得られず電池特性は低下するといった問題があ

る。また、特開 2001-118558 号公報は、このような問題を解決するため、ポリオレフィン微多孔膜上へ部分的に（表面被覆率 50% 以下）接着層を塗工したセパレータの提案である。この系は部分塗工であるため電極・セパレータ界面にセパレータに保持されないフリーな電解液が多く存在するため、サイクル特性の低下等の問題が生じる。また、液漏れの信頼性という観点からフィルム外装には適さない。

【0009】特開平 9-293518 号公報は湿式製膜法により PVdF からなる接着層を作製し、これをポリオレフィン微多孔膜と貼り合わせることで接着層を有するセパレータを得る提案で、セパレータ表面に実質的な貫通孔を有さないことを特徴としている。接着層である PVdF 膜は物性が低いと、ポリオレフィン微多孔膜と貼り合わせるという方法は生産性の観点から問題がある。また、記載によると貼り合わせるとするのは単に重ねただけで本質的に一体化されているわけではなく、ポリオレフィン微多孔膜と接着層の剥離の問題も考えられる。さらに、表面に実質的な貫通孔が有さないという点

が特徴となっているが、貫通孔がないために電極・セパレータ界面のイオン伝導も問題となり、レート特性等の低下が予想される。

【0010】特開平 11-26025 号公報はポリオレフィン微多孔膜上へ PVdF を NMP に溶解したドーブを塗工し、これを水中で凝固させるという一般的な湿式製膜プロセスによりセパレータを得る。この系は凝固浴が水であるため凝固が早く表面に緻密な PVdF 層が形成され実質的な貫通孔を有さないため上記同様の問題がある。

【0011】このように、表裏に接着層を有するポリオレフィン微多孔膜セパレータにおいて、イオン伝導性、液保持性、接着性及び生産性といった要求特性を十分満足する構成は見出されていないのが現状である。このような現状を鑑み本発明は、ポリオレフィン微多孔膜の表裏に接着層が一体化されたセパレータにおいて、イオン伝導性良好でありかつ電極との接着性も良好なセパレータの開発を目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記のような課題を解決するために本発明は、リチウムのドーブ・脱ドーブにより起電力を得る非水系二次電池に用いるセパレータにおいて、該セパレータが、ポリオレフィン微多孔膜の表裏全面に、電解液に膨潤しこれを保持する有機高分子からなる多孔質層が配置されて該ポリオレフィン微多孔膜と一体化され、

- ①該多孔質層の空隙率が 50～90% である
- ②該多孔質層表面に孔径 0.05～10  $\mu\text{m}$  の孔が点在している
- ③表裏の該多孔質層の総厚みが 20  $\mu\text{m}$  以下であり、該多孔質層の厚みが片面それぞれでは 1  $\mu\text{m}$  以上である

ことを特徴とする非水系二次電池用セパレータを提供する。

【0013】ここで該多孔質層が電極との接着層として機能する。さらに上記の発明に加えて本発明は以下の内容も含む。

(ア) 表面開孔率が 1～80% であることを特徴とする上記発明記載の非水系二次電池用セパレータ。

(イ) 該有機高分子がポリフッ化ビニリデン (PVdF)、PVdF 共重合体、またはこれらを主体とする PVdF 系ポリマーであることを特徴とする上記発明および (ア) いずれかに記載の非水系二次電池用セパレータ。

(ウ) リチウムを可逆的にドーブ・脱ドーブ可能な正極及び負極とセパレータを備え、非水系電解液を用いた非水系二次電池において、該セパレータとして上記発明及び (ア)～(イ) いずれかに記載のセパレータを用いることを特徴とする非水系二次電池。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の内容について説明する。

〔非水系二次電池用セパレータ〕本発明の非水系二次電池用セパレータは、ポリオレフィン微多孔膜の表裏全面に、電解液に膨潤しこれを保持する有機高分子からなる多孔質層が配置されて該ポリオレフィン微多孔膜と一体化され、

- ①該多孔質層の空隙率が 50～90% である
- ②該多孔質層表面に孔径 0.05～10  $\mu\text{m}$  の孔が点在している
- ③表裏の該多孔質層の総厚みが 20  $\mu\text{m}$  以下であり、該多孔質層の厚みが片面それぞれでは 1  $\mu\text{m}$  以上であることを特徴とする。

【0015】該ポリオレフィン微多孔膜としては、非水系二次電池用セパレータ用の多孔質支持体として提案されている膜厚 5～30  $\mu\text{m}$  の公知のものを好適に用いることができる。電解液に膨潤しこれを保持する有機高分子は、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、ポリエチレンオキサイド (PEO)、ポリアクリロニトリル (PAN)、ポリメチルメタクリレート (PMMA) 及びその共重合体を挙げることができる。本発明にはこれらを単独で用いても 2 種類以上混合して用いても構わない。

【0016】この中でも耐久性や製膜性を考慮すると PVdF、PVdF 共重合体、またはこれらを主体とする PVdF 系ポリマーが好適に用いられる。さらに好ましくは PVdF、PVdF 共重合体をあげることができる。これらの中でも、特にフッ化ビニリデン (VdF)、ヘキサフロプロピレン (HFP)、クロロトリフロロエチレン (CTFE) の 3 元共重合体が電解液に対する膨潤性・保持性、耐熱性及び電極との接着性が優れ好適であり、この 3 元共重合体の好適な共重合組成としては、

VdF/HFP (a) /CTFE (b)

(a) = 2~8重量%

(b) = 1~6重量%

が挙げられる。また、該有機高分子の分子量は重量平均分子量 (Mw) で100,000~800,000が好適で、特に200,000~600,000が好適である。これらのPVdF系ポリマーは公知の方法で合成できる。一般的にはラジカル重合法により合成することができ、具体的には溶液重合・懸濁重合・乳化重合・バルク重合等の方法で作製される。

【0017】本発明の非水系二次電池用セパレータは、該ポリオレフィン微多孔膜の表裏に該多孔質層が配置され一体化された構造となっているが、該多孔質層の空隙率は50~90%が好適であり、特に60~80%が好適である。該多孔質層はポリオレフィン微多孔膜に電極との接着性及び電解液保持性を付与する目的で塗工されているが、空隙率が低いとイオン伝導度的に不利になり電池の特性を低下させる要因になる。このため空隙率は50%以上が好適で、さらに60%以上が好適である。また空隙率が高いことは伝導度的には有利になるが、接

着性や電解液保持性という観点では不利となる。このため空隙率は90%以下が好適であり、さらに80%以下が好適である。

【0018】ここで、空隙率 ( $\varepsilon$ ) は該多孔質層の体積 (V)、その体積中に存在する該有機高分子の重量 (W) 及び該有機高分子の密度 (D) から計算することができる。すなわち、 $\varepsilon = \{1 - (W/DV)\} \times 100$  である。ここで、多孔質層の体積は該セパレータ体積から該ポリオレフィン微多孔膜の体積を引くことで求められる。また、該有機高分子の重量は該セパレータ重量から該ポリオレフィン微多孔膜の重量を引くことで求められる。

【0019】本発明のセパレータの表裏面のほぼ全面は該多孔質層で覆われているが、この多孔質層の表面 (外側) に0.05~10  $\mu\text{m}$  の孔が点在していることも本発明非水系二次電池用セパレータの特徴である。特開平9-293518号公報に記載されているように表面に実質的に貫通孔を有さないものが電解液保持性の観点では有利である。しかし、電極セパレータ界面がすべてポリマーで覆われているので、この部分が大きな抵抗となり高レート放電等において不利となる。また、あまり大きな孔が存在すると電解液保持性が十分でなくなる。このような観点から、表面に0.05~10  $\mu\text{m}$  の孔が点在していることが好適で、特に0.1~3  $\mu\text{m}$  の孔が点在していることが好ましい。

【0020】また、本発明のセパレータの表面開孔率は概ね1~80%の範囲が好適である。このような孔の存在は粗面化効果により電極との接着性においても有利に働く。この表面に点在する孔は走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察可能であり、孔径及び表面開孔率はSEM

M観察の結果を画像処理する方法等で求めることが可能である。

【0021】本発明の非水系二次電池用セパレータは、表裏の該多孔質層の総厚みが20  $\mu\text{m}$  以下であり、該多孔質層の厚みが片面それぞれは1  $\mu\text{m}$  以上であることも特徴である。該多孔質層はポリオレフィン微多孔膜に比べ特に低温でイオン伝導度的に不利となり、厚みは極力薄い方がよい。しかし、接着性の確保のためには厚い方が好ましい。このような観点から表裏両面の和で20  $\mu\text{m}$  以下が好適であり、特に15  $\mu\text{m}$  以下が好適である。また片面それぞれの該多孔質層の厚みは1  $\mu\text{m}$  以上が好ましい。該多孔質層の表裏両面の和が20  $\mu\text{m}$  以上となると該多孔質層部分の抵抗が顕著に電池特性に反映され、低温特性及び高レート放電特性において不利となる。また、該多孔質層の片面それぞれの厚みが1  $\mu\text{m}$  以下となると電極との接着性が不十分となり好ましくない。

【0022】本発明の非水系二次電池用セパレータのような多孔質層/ポリオレフィン微多孔膜/多孔質層といった3層構造の場合、多孔質層を形成する材料やモロホロジーが表裏で異なると収縮応力の関係からカールの要因となりハンドリング上好ましくない。カールは中央のポリオレフィン微多孔膜の物性にもよるが、非水系二次電池用セパレータといった薄膜化が要求される用途においては、カールは容易に起こりがちである。このような理由から、該多孔質層を形成する材料は表裏で本質的に同等であることが好ましい。また、表裏のモロホロジーもほぼ同等である方が好適である。SEMにより表裏の該多孔質層のモロホロジーは概ね観察することができる。また、該多孔質層を形成する材料が本質的に同等であったとき、該セパレータがカールしなければ該多孔質層のモロホロジーは表裏で同等であると言える。

【0023】該多孔質層を形成する材料が表裏で本質的に同じ場合は、表裏の該多孔質層のモロホロジーは該多孔質層表裏それぞれの膜厚及び目付から推定可能である。カールを防止するためには、 $\{(表裏の該多孔質層の膜厚差) / (表裏の該多孔質層の膜厚和)\} \times 100 < 20\%$  であり、 $\{(表裏の該多孔質層の目付差) / (表裏の該多孔質層の目付和)\} \times 100 < 20\%$  であることが好ましい。本発明の非水系二次電池用セパレータの膜厚としてはエネルギー密度と安全性の観点から10~50  $\mu\text{m}$  の範囲が好適である。

【0024】本発明の非水系二次電池用セパレータは、該有機高分子と、それを溶解しかつ水に相溶する有機溶媒と、相分離剤 (ゲル化剤もしくは開孔剤) とを混合溶解したドープをポリオレフィン微多孔に塗布し、ついでその膜を水系の凝固浴に浸漬し該有機高分子を凝固後、水洗・乾燥を行ない多孔膜とする湿式製膜法によって得ることができる。この製膜法はドープ組成及び凝固浴組成で空隙率や孔径を容易に制御できるため、本発明セパレ

ータのモロホロジー制御において特に好適である。本発明のセパレータを得るための好適な条件について具体的に以下に述べる。

【0025】該ドープの有機溶剤は該有機高分子を溶解可能なでありかつ水と相溶化するものであれば好適に用いることができる。該有機高分子がポリフッ化ビニリデン(PVdF)、PVdF共重合体、及びPVdFを主体とするPVdF系ポリマーの場合、極性の高いものが好ましく、N-メチルピロリドン(NMP)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、アセトニトリル等が好適に選ばれ、これらを混合して用いてもよい。該ドープ中の該有機高分子濃度は5~25重量%が好適に選ばれる。

【0026】相分離剤は該有機高分子に対して貧溶媒であり水と相溶化するものであれば用いることが可能である。該有機高分子がPVdF、PVdF共重合体、及びこれらを主体するPVdF系ポリマーであるとき、例えば水やアルコール類が好適に選ばれ、特に重合体を含むプロピレングリコールの類、エチレングリコール、トリプロピレングリコール(TPG)、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ポリエチレングリコールモノエチルエーテル、メタノール、エタノール、グリセリン等の多価アルコール等が好適に選ばれる。該ドープ中の相分離剤の濃度は該有機溶剤と相分離剤の混合溶媒中0~60重量%の範囲で好適に選べられる。

【0027】凝固浴は水と該ドープの有機溶剤溶剤及び相分離剤の混合液が好適に用いられる。水の割合は30~90重量%の範囲が好適であり、有機溶剤と相分離剤の量比はドープにおけるこれらの量比と合わせた方が生産上好ましい。本発明のセパレータは、該有機高分子と、それを溶解する揮発性溶媒と可塑剤とを混合溶解し、この溶液状態のドープをポリオレフィン微多孔膜に塗布し、次いで乾燥し揮発性溶媒を除去後、可塑剤を溶解して該有機高分子を溶解しない揮発性溶剤で可塑剤を抽出後、乾燥を行い多孔膜とする乾式製膜法により得ることもできる。

【0028】本発明のセパレータの製法としては、これらのなかでも上記の湿式製膜法が、多孔質層の多孔化制御を容易にし、かつポリオレフィン微多孔膜との一体化も同時に行うことができるのでより好適である。

〔非水系二次電池〕本発明の非水系二次電池は、リチウムを可逆的にドープ・脱ドープ可能な正極及び負極とセパレータを備え、非水系電解液を用いた非水系二次電池であり、本発明の非水系二次電池用セパレータを用いることを特徴とし、他の構成は公知のものである。以下、詳細に説明する。

【0029】(正極)本発明の非水系二次電池の正極は、代表的にはリチウムイオンを吸蔵放出する活物質とバインダーポリマー及び集電体とから構成される。前記

活物質としては、種々のリチウム含有酸化物やカルコゲン化合物を挙げることができる。リチウム含有酸化物としては、 $\text{LiCoO}_2$ などのリチウム含有コバルト酸化物、 $\text{LiNiO}_2$ などのリチウム含有ニッケル酸化物、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などのリチウム含有マンガン複合酸化物、リチウム含有ニッケルコバルト酸化物、リチウム含有非晶質五酸化バナジウムなどを挙げることができる。また、カルコゲン化合物としては、二硫化チタン、二硫化モリブデンなどを挙げることができる。

【0030】バインダーポリマーとしては、ポリビニリデンフルオライド(PVdF)；弗化ビニリデン(VdF)とヘキサフロロプロピレン(HFP)、パーフロロメチルビニルエーテル(PFMV)、テトラフロロエチレン(TFE)との二元共重合体；VdF/HFP/TFE、VdF/HFP/CTFEなどのPVdFを主成分とする三元共重合体樹脂；ポリテトラフロロエチレン、フッ素系ゴムなどのフッ素系樹脂や、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、エチレンープロピレンーターポリマーなどの炭化水素系ポリマーやカルボキシメチルセルロース、ポリイミド樹脂などを用いることができるがこれに限定されるものではない。また、これらは単独で用いても、2種以上を混合して用いても構わない。

【0031】バインダーポリマーの添加量は、活物質100重量部に対して3~30重量部の範囲が好ましい。バインダーが3重量部未満の場合、活物質をつなぎ止める十分な結着力が得られず好ましくない。また、それが30重量部より多くなると、正極における活物質密度が低下し、結果的に電池のエネルギー密度低下を引起こし好ましくなくなる。

【0032】集電体としては、酸化安定性の優れた材料が好適に用いられる。具体的には、アルミニウム、ステンレススチール、ニッケル、炭素などを挙げることができる。特に好適には、ホイル状のアルミニウムが用いられる。また、形状については、箔状、メッシュ状のものをを用いることができる。

【0033】また、本発明の正極は、人造黒鉛、カーボンブラック(アセチレンブラック)、ニッケル粉末などを導電助材として含有しても構わない。導電助剤としてはカーボンブラックが特に好ましい。その添加量としては0~10重量部の範囲が好ましい。

【0034】本発明の正極の製造法は特に限定されるものではなく公知の方法を用いることができる。例えば、下記の方法などを採用することができる。

①活物質、バインダーポリマー、バインダーを溶解する揮発性溶媒を所定量混合溶解し、活物質のペーストを作製する。得られたペーストを集電体上に塗工後、揮発性溶媒を乾燥除去し製膜する方法。

②活物質、バインダーポリマー、バインダーを溶解する水溶性の溶媒を所定量混合溶解し、活物質のペーストを

作製する。得られたペーストを集電体上に塗工後、得られた塗膜を水系の凝固浴へ浸漬し、バインダーポリマーの凝固を行ない、ついで膜を水洗・乾燥し製膜する方法。

【0035】（負極）次に、本発明の負極について説明する。本発明の負極は、リチウムを主成分とする金属またはリチウムイオンを吸蔵放出する炭素質活物質とバインダーポリマー及び集電体とから構成される。前記炭素質活物質としては、ポリアクリロニトリル、フェノール樹脂、フェノールノボラック樹脂、セルロースなどの有機高分子化合物を焼結したもの、コークスやピッチを焼結したもの、人造黒鉛や天然黒鉛に代表される炭素質材料を挙げることができる。

【0036】バインダーポリマーとしては、前述した正極と同様のものを用いることができる。バインダーポリマーの添加量は、活物質100重量部に対して3〜30重量部の範囲が好ましい。バインダーが3重量部未満の場合、活物質をつなぎ止める十分な結着力が得られず好ましくない。また、それが30重量部より多くなると、負極における活物質密度が低下し、結果的に電池のエネルギー密度低下を引き起こし好ましくなくなる。

【0037】集電体としては、還元安定性の優れた材料が好適に用いられる。具体的には、金属銅、ステンレススチール、ニッケル、炭素などを挙げることができる。特に好適には、箔状およびメッシュ状の銅が用いられる。また、本発明の負極は、人造黒鉛、カーボンブラック（アセチレンブラック）、ニッケル粉末などを導電助材として含有しても構わない。

【0038】本発明非水系二次電池の負極は正極同様に公知の方法で製造される。

（非水系電解液）本発明の非水系二次電池では非水溶媒にリチウム塩を溶解した非水系電解液を用いることができる。

【0039】具体的なりチウム塩としては、ホウ四弗化リチウム（ $\text{LiBF}_4$ ）、過塩素酸リチウム（ $\text{LiClO}_4$ ）、六弗化リン酸リチウム（ $\text{LiPF}_6$ ）、六弗化砒素リチウム（ $\text{LiAsF}_6$ ）、トリフロロスルホン酸リチウム（ $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ）、リチウムパーフロロメチルスルフォニルイミド [ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ] およびリチウムパーフロロエチルスルフォニルイミド [ $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ] 等を用いることができる。また、そのリチウム塩の濃度としては、0.2から2M（モル/l）の範囲が好適に用いられる。

【0040】また、これらリチウム塩を溶解する非水溶媒としては、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ブチレンカーボネート（BC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ビニレンカーボネート（VC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、1,2-ジメトキシエタン（DME）、1,2-ジエトキシエタン（DEE）、

$\gamma$ -ブチロラクトン（ $\gamma$ -BL）、スルフォラン、アセトニトリル等の単独溶媒や、これら2種類以上を混合した混合溶媒も採用できる。特に、PC、EC、 $\gamma$ -BL、DMC、DEC、MECおよびDMEから選ばれる少なくとも1種以上の溶媒が好適に用いられる。

【0041】（外装）本発明の非水系二次電池の外装には、一般的に用いられているステンレス、アルミ等の缶のほか、アルミラミネートフィルムが好適に用いられる。また、アルミラミネートフィルムには種々のタイプのものであるが、非水系二次電池用に用いられているものであれば特に限定されるものではない。

【0042】（製造法）本発明の非水系二次電池は公知の非水系二次電池の製造法により好適に製造できる。すなわち、正極、セパレータ、負極を順次重ね合わせ、正極／セパレータ／負極という電池エレメントを作製する。これを外装に封入することで製造できる。電解液は外装封入前に注入しても封入後に注入しても構わない。本発明のセパレータの場合、電極との接着性に優れるのでアルミラミネートフィルム外装においても上記のような製造法で非水系二次電池を製造しても特に問題はないが、電極とセパレータの接着性をより強固なものとする場合は、電池エレメントを加圧処理や熱処理してもよい。この処理は電解液注入前でも注入後でもよい。また、外装封入後電解液を注入した後、加熱エージング処理することによっても接着性は強固なものとなる。この加熱エージングは充電前でも適当な充電深度まで充電した後でもよい。

【0043】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0044】【実施例1】該有機高分子として、共重合組成がVdF/HFP/CTFE=92.0/4.5/3.5（重量比）、 $M_w=41$ 万であるフッ素系ポリマーを用いた。該フッ素系ポリマーをDMAc（有機溶剤）：TPG（相分離剤）=6：4（重量比）である混合溶媒に12重量%となるように溶解しドープを調整した。

【0045】該多孔質支持体にはポリプロピレン微多孔膜（セルガード社製 セルガード#2400）を用いた。このポリプロピレン微多孔膜の膜厚は25.6  $\mu\text{m}$ 、目付14.8  $\text{g}/\text{m}^2$ であった。

【0046】ポリプロピレン微多孔膜の表裏両面に該ドープを塗工した。このドープを塗工したポリプロピレン微多孔膜を凝固浴へ浸漬し凝固した。ここで凝固浴組成は水：DMAc：TPG=5：3：2とした。次いで、水洗・乾燥し本発明の非水系二次電池用セパレータを製膜した。

【0047】作製したポリプロピレン微多孔膜の表裏両面のほぼ全面に多孔質層が積層され、微多孔膜と多孔質

層が一体化された本発明の非水系二次電池用セパレータの特性は以下の通りであった。多孔質層の空隙率67.2%、セパレータの膜厚39.5 $\mu$ m、多孔質層総厚み14.0 $\mu$ mであり、片面それぞれの多孔質層厚みは7.1 $\mu$ m、6.9 $\mu$ mで、片面それぞれの目付は4.1g/m<sup>2</sup>、4.0g/m<sup>2</sup>。SEM観察結果、表面には孔径0.1~0.5 $\mu$ mの孔が点在している様子が観察され、表面開孔率は概ね10%程度であった。さらに、作製したセパレータは有意にカールすることはなかった。

【0048】[実施例2] 該有機高分子として、共重合組成がVdF/HFP/CTFE=92.0/4.5/3.5(重量比)、Mw=41万であるフッ素系ポリマーを用いた。該フッ素系ポリマーをDMAc(有機溶剤):TPG(相分離剤)=55:45(重量比)である混合溶媒に8重量%となるように溶解しドープを調整した。

【0049】該多孔質支持体にはポリプロピレン微多孔膜(セルガード社製 セルガード#2400)を用いた。このポリプロピレン微多孔膜の膜厚は25.6 $\mu$ m、目付14.8g/m<sup>2</sup>であった。

【0050】ポリプロピレン微多孔膜の表裏両面に該ドープを塗工した。この該ドープを塗工したポリプロピレン微多孔膜を凝固浴へ浸漬し凝固した。ここで凝固浴組成は水:DMAc:TPG=5:3:2とした。次いで、水洗・乾燥し本発明の非水系二次電池用セパレータを製膜した。

【0051】作製したポリプロピレン微多孔膜の表裏両面のほぼ全面に多孔質層が積層され、微多孔膜と多孔質層が一体化された本発明の非水系二次電池用セパレータの特性は以下の通りであった。多孔質層の空隙率72.9%、セパレータの膜厚34.2 $\mu$ m、多孔質層総厚み8.6 $\mu$ mであり、片面それぞれの多孔質層厚みは4.3 $\mu$ m、4.3 $\mu$ mで、片面それぞれの目付は2.1g/m<sup>2</sup>、2.0g/m<sup>2</sup>。SEM観察の結果、表面には孔径0.1~0.5 $\mu$ mの孔が点在している様子が観察され、表面開孔率は概ね20%程度であった。さらに、作製したセパレータは有意にカールすることはなかった。

【0052】[比較例1] 実施例1で用いたフッ素系ポリマーをDMAcに12重量%となるように溶解した溶液をドープとし、凝固浴を水とした以外は実施例1と同様の方法で非水系二次電池用セパレータを作製した。作製されたセパレータの表面をSEMで観察したが孔は観察されなかった。

【0053】[比較例2] 実施例1で用いたフッ素系ポリマーをDMAcに12重量%となるように溶解した溶液をドープとし、これをポリプロピレン微多孔膜(セルガード社製 セルガード#2400)に実施例1と同様に表裏に塗工した。塗工後乾燥させポリプロピレン微多孔膜表裏に該フッ素系ポリマーからなる緻密膜を製膜す

ることで非水系二次電池用セパレータを作製した。

【0054】[実施例3]

「正極」コバルト酸リチウム(LiCoO<sub>2</sub>、日本化学工業(株)製)粉末89.5重量部とアセチレンブラック4.5重量部及びPVdFの乾燥重量が6重量部となるように、6重量%のPVdFのNMP溶液を用い、正極剤ペーストを作製した。得られたペーストを厚さ20 $\mu$ mのアルミ箔上に塗布乾燥後プレスして、厚さ97 $\mu$ mの正極を得た。

【0055】「負極」負極活物質としてメソフェーズカーボンマイクロビーズ(MCMB、大阪瓦斯化学(株)製)粉末87重量部とアセチレンブラック3重量部及び、PVdFの乾燥重量が10重量部となるように、6重量%のPVdFのNMP溶液を用い、負極剤ペーストを作製した。得られたペーストを厚さ18 $\mu$ mの銅箔上に塗布乾燥後プレスして、厚さ90 $\mu$ mの負極を作製した。

【0056】「ボタン電池の作製」実施例1及び2で作製したセパレータと上記の正極及び負極を用いてボタン電池(CR2032)を作製した。電解液には1M LiPF<sub>6</sub> EC/DEC/MC(1/2/1重量比)を用いた。このボタン電池の4.2V定電流・定電圧充電、2.75V定電流放電における0.2C放電に対する2C放電の放電容量比を測定した。結果を表1に示す。

【0057】[比較例3] 比較例1、2で作製したセパレータ及びポリプロピレン微多孔膜(セルガード社製セルガード#2400)を用いて実施例3と同様にボタン電池を作製し、同様の測定を行った。結果を表1に示す。

【0058】

【表1】

セパレータ	容量比 (2C/0.2C)
実施例1	69%
実施例2	71%
比較例1	48%
比較例2	31%
ポリプロピレン微多孔膜 (セルガード#2400)	71%

【0059】表1より本発明のセパレータにおいては、ポリオレフィン微多孔膜上へ塗工した多孔質層によるイオン伝導性の低下がほとんどないことが分かる。

【0060】[実施例4] 実施例3の正極及び負極と実施例1及び2で作製したセパレータを用い、これらを重ね合わせ正極/セパレータ/負極からなる電池エレメントを成型した。この電池エレメントをアルミラミネートフィルムパックに入れ、減圧下で電解液を注入し、アルミラミネートフィルムパックを封止した。ここで、電解



液には、1M LiPF<sub>6</sub> EC/DEC/MEC (1/2/1 重量比) を用いた。このフィルム外装電池は良好に作動し、充放電測定後電池を解体したところセパレータと電極は十分に接着されていた。

【0061】

【発明の効果】以上詳述してきたように本発明によれば、イオン透過性に優れかつ接着性良好な多孔質層をポ

リオレフィン微多孔膜の表裏に塗工することで、電極との接着性が良好でかつポリオレフィン微多孔膜に比ベイオン伝導性の低下がなく、一体化によるハンドリング性に優れたセパレータを提供することが可能となる。本発明は、特にフィルム外装電池のセパレータとして好適である。

フロントページの続き

(72)発明者 佐野 弘樹  
山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内  
(72)発明者 大道 高弘  
山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

Fターム(参考) 5H021 AA06 CC04 EE04 EE10 EE15  
EE27 HH02 HH03  
5H029 AJ00 AK03 AK05 AL06 AL07  
AM02 AM03 AM04 AM05 AM07  
DJ04 DJ13 EJ12 EJ14 HJ00  
HJ04 HJ06 HJ09